

REFLECTION MIRROR AND ITS PRODUCTION METHOD

Patent Number: JP8068897
Publication date: 1996-03-12
Inventor(s): MURAKAMI KATSUHIKO
Applicant(s): NIKON CORP
Requested Patent: ☐ JP8068897
Application Number: JP19940203920 19940829
Priority Number(s):
IPC Classification: G21K1/06; G02B5/08; H01L21/027
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide a reflection mirror capable of suppressing thermal distortion due to X-ray irradiation low enough and its production method.

CONSTITUTION: A reflection mirror is provided with a base 1 made of Invar having linear thermal expansion coefficient of 1×10^{-7} /K or less and a thin film 2 of an amorphous material with a main component of silicon dioxide (SiO₂) or silicon carbide (SiC) which is formed on the surface of the base 1 and polished optically smoothly. In the case used as a reflection mirror for an X-ray optical system, multiple layer film 4 reflecting X-ray of specific wave length is formed on the surface of the thin film 2.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-68897

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|-----------------------------|------|--------|----------------|---------|
| G 2 1 K 1/06 | B | | | |
| G 0 2 B 5/08 | A | | | |
| H 0 1 L 21/027 | | | | |
| | | | H 0 1 L 21/ 30 | 5 3 1 A |
| 審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平6-203920

(22) 出願日 平成6年(1994)8月29日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 村上 勝彦

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

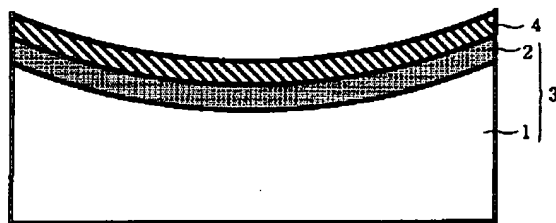
(74) 代理人 弁理士 永井 冬紀

(54) 【発明の名称】 反射鏡およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 X線照射による熱変形を充分小さく抑えることのできる反射鏡とその製造方法を提供する。

【構成】 反射鏡は、線膨張率が $1 \times 10^{-7}/K$ 以下であるインバー製の基板1と、この基板1の表面に形成され表面を光学的に平滑に研磨された二酸化珪素 (S i O 2) もしくは炭化珪素 (S i C) を主成分とする非晶質物質の薄膜2とを備える。X線光学系用の反射鏡として使用する場合には、薄膜2の表面に所定の波長のX線を反射する多層膜4を形成する。



1 : 金属製基板
2 : 非晶質薄膜
3 : 基板
4 : 多層膜

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属製基板と、この金属製基板の表面に形成され表面を光学的に平滑に研磨された非晶質物質の薄膜とを具備することを特徴とする反射鏡。

【請求項2】 前記金属製基板の線膨張率が 1×10^{-7} /K以下である請求項1の反射鏡。

【請求項3】 前記金属製基板はインバー型合金で形成されることを特徴とする請求項2に記載の反射鏡。

【請求項4】 線膨張率が 1×10^{-7} /K以下である金属製基板と、この金属製基板の表面に形成され表面を光学的に平滑に研磨された非晶質物質の薄膜と、この薄膜表面に形成され所定の波長のX線を反射する多層膜とを具備することを特徴とする反射鏡。

【請求項5】 前記金属製基板上に形成する非晶質物質は二酸化珪素もしくは炭化珪素を主成分とするものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の反射鏡。

【請求項6】 請求項1の反射鏡の製造方法において、少なくとも、前記金属製基板上に前記非晶質薄膜を形成する工程と、前記非晶質薄膜の表面を光学的に平滑な表面に研磨する工程とを含むことを特徴とする反射鏡の製造方法。

【請求項7】 請求項4の反射鏡の製造方法において、少なくとも、前記金属製基板上に前記非晶質薄膜を形成する工程と、前記非晶質薄膜の表面を光学的に平滑な表面に研磨する工程と、研磨工程の後に前記薄膜の表面に所定の波長のX線を反射する多層膜を形成する工程とを含むことを特徴とする反射鏡の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、X線縮小投影露光装置等のX線光学系やX線以外の波長域の光線の光学系に用いられる反射鏡およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路素子の微細化に伴い、光の回折限界によって制限される光学系の解像力を向上させるために、従来の紫外線に代わってこれより波長の短いX線を使用した投影リソグラフィ技術が開発されている。この技術に使用されるX線投影露光装置は、主としてX線源、照明光学系、マスク、結像光学系、ウェファーステージ等により構成される。

【0003】 X線源には、放射光光源またはレーザープラズマX線源が使用される。照明光学系は、斜入射ミラー、多層膜ミラー、および所定の波長のX線のみを反射または透過させるフィルター等により構成され、マスク上を所望の波長のX線で照明する。マスクには透過型マスクと反射型マスクとがある。透過型マスクは、X線を良く透過する物質からなる薄いメンブレンの上にX線を吸収する物質を所定の形状に設けることによってパター

2

ンを形成したものである。一方、反射型マスクは、例えばX線を反射する多層膜上に反射率の低い部分を所定の形状に設けることによってパターンを形成したものである。このようなマスク上に形成されたパターンは、複数の多層膜ミラーで構成された投影結像光学系により、フォトリソが塗布されたウェファア上に結像して該レジストに転写される。なお、X線は大気中に吸収されて減衰するため、その光路は全て所定の真空度に維持されている。

【0004】 X線の波長域では、透明な物質は存在せず、また物質表面での反射率も非常に低いため、レンズやミラーなどの通常の光学素子が使用できない。そのため、X線用の光学系は、反射面に斜め方向から入射したX線を全反射を利用して反射させる斜入射ミラーや、多層膜の各界面での反射光の位相を一致させて干渉効果によって高い反射率を得る多層膜ミラー等により構成されている。

【0005】 斜入射光学系は収差が大きいため回折限界の解像力を得ることはできない。一方、多層膜ミラーはX線を垂直に反射することが可能であり、回折限界のX線光学系を構成することが可能である。したがって、X線投影露光装置の結像光学系は、すべて多層膜ミラーで構成される。

【0006】 このようなX線多層膜ミラーは、シリコンのL吸収端(12.3nm)の長波長側でモリブデンとシリコンからなる多層膜を用いたときに最も高い反射率が得られるが、波長13～15nmでは入射角によらず70%程度である。シリコンのL吸収端よりも短波長側では、垂直入射で30%以上の反射率が得られる多層膜は開発されていない。多層膜ミラーの基板材料には、形状精度が高く表面粗さの小さい加工が可能な、石英等のガラス材料が用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記のようなX線投影露光装置において、実用的なスループット(例えば、8インチウェファアで30枚/1時間程度)を得るためには、結像光学系を構成する多層膜ミラーの表面には、ある程度の強度のX線(例えば、10mW/cm²程度)が照射される必要がある。一方、多層膜ミラーの反射率は最も高くても70%程度であり、残りは多層膜で反射されずに吸収、透過、散乱される。散乱による損失はわずかであり、多層膜を透過したX線はミラー基板により完全に吸収される。すなわち、多層膜ミラーで反射されなかったX線の大部分は多層膜ミラーに吸収されて、そのエネルギーは熱に変換される。この熱によって多層膜ミラーの温度が上昇して熱変形を生じることになる。

【0008】 一般に、光学系で回折限界の解像力を得るためには、光学系を構成するミラーやレンズの形状誤差は使用する光の波長に比べて充分小さくしなければなら

視光や紫外線を用いた光学系よりも、波長が短い分だけその許容誤差は厳しくなる。そのために、上記のようなX線の照射による多層膜ミラーの熱変形は、結像特性に大きな影響を与えることになり設計通りの解像力が得られなくなるおそれがある。

【0009】このような熱変形の影響を防ぐために、裏面からミラーを冷却することが行われているが、十分な効果を得ることはできない。また、X線光学系は真空中で 사용되는ので、ミラーの表面からの放熱はほとんど無い。

【0010】したがって、熱変形の影響を防ぐためにはミラーへ入射するX線の強度を制限する他はなく、そうするとX線投影露光装置のスループットが制限されてしまう。すなわち、従来の技術ではX線投影露光装置の高解像力と高スループットとを両立することができない。

【0011】以上ではX線光学系についてその問題点を説明したが、反射鏡の熱変形にともなう問題は、X線の波長域とは異なる波長域の光線を使用する光学系でも程度の差はあっても生じる。

【0012】本発明は、X線などの照射光による熱変形を充分小さく抑えることのできる反射鏡とその製造方法を提供することを目的とする。

【0013】

【発明の概要】まず、X線光学系に使用する反射鏡を一例として説明する。多層膜ミラーの表面にX線が照射されたときのミラー表面の変形がどの程度の量になるかを*

$$\Delta x = \int \Delta(\delta x) = \alpha \int_0^d T(x) dx = \frac{\alpha Q}{\lambda} \int_0^d x dx = \frac{\alpha Q d^2}{2\lambda} \quad \dots (3)$$

となる。

【0015】次に、これらの式を用いて具体的な値を見積もる。紫外光を用いた投影露光装置の屈折光学系に広く用いられている熔融石英(SiO₂)の熱伝導率は1.38W/m・K、熱膨張係数は0.5×10⁻⁶である。ここでは、基板へ投入される熱流束Qは10mW/cm²とする。X線投影露光装置において実用的な露光領域の寸法を確保するためにはミラーの直径は200mm程度は必要であり、ミラーの形状を精度良く維持するためには一般に厚さは直径の四分の一程度必要であるので、基板の厚さdは50mmとする。これらの数値を式

(3)に代入して熔融石英の熱変形量を計算すると45.3nmとなる。

【0016】光学系の波面収差を波長の四分の一以内とするレイリーの条件を用いると、光学系を構成するミラー一枚あたりの形状精度は、

【数4】

$$\left(\frac{\lambda}{4} \times \frac{1}{2}\right) \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \dots (4)$$

以内に抑えなければならない。nは光学系を構成するミラーの枚数であり、1/2を掛けてあるのは反射系であ

*説明する。実際のミラーの変形は、その寸法形状により大きく異なるので、正確に見積もるには有限要素法等による計算が必要であるが、ここでは以下のような単純化により変形のおおよその値を見積もることとする。

【0014】図2(a)に示すように、厚さdの基板の裏面が一定温度の熱浴(裏面を冷却して一定温度に保つことに相当する)に接しており、その表面の一部に定常的な熱流束Q(照射されたX線のうち反射せずに基板に吸収される分のエネルギー)が投入された時の、その部分の基板に垂直方向(x方向)の伸び(または縮み)Δxを考える。ここでは、横方向の熱伝導は考えず、また、X線はすべて表面で吸収されるとする。このとき基板の内部には、図2(b)に示すように、x方向に様な温度勾配が生じるので、位置xでの温度(熱浴との温度差)T(x)は、

【数1】

$$T(x) = \frac{Q}{\lambda} x \quad \dots (1)$$

ただし、λは波長で与えられる。基板内の厚さδxの薄い層の伸びΔ(δx)は、

【数2】

$$\Delta(\delta x) = \alpha \cdot T(x) \cdot \delta x \quad \dots (2)$$

で与えられる。αは基板材料の熱膨張係数(線膨張率)である。したがって、基板全体の伸びΔxは、

【数3】

るためである。例えば4枚のミラーで構成された光学系を波長13nmで使用する場合、1枚のミラーに許容される形状誤差は0.81nmとなる。熔融石英を基板に用いた場合には、熱変形量はこの値からはかけはなれた大きな値になってしまう。したがって、熔融石英を基板に用いたミラーで構成したX線光学系では回折限界の解像力を得ることはできない。

【0017】金属は自由電子の寄与のために熱伝導率は大きい、一般に熱膨張係数も大きい。しかし、インバー(Invar)型合金は、磁歪の影響により著しく小さな熱膨張係数を示す材料として知られており、具体的には、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金、Fe-Co-Cr合金、Fe-Pt合金、Fe-Pd合金、Zr-Nb-Fe合金、Cr-Fe-Sn合金、Mn-Ge-Fe合金、Fe-B非晶質合金およびFe-Ni-Zr非晶質合金等がある。以下では、インバー型合金をインバーと称する。インバーの熱伝導率は12.9W/m・K、熱膨張係数は0.01×10⁻⁶である。この数値から式(3)によりインバーの熱変形量を計算すると0.097nmとなり、上記の許容形状誤差と比べて充分小さく抑えることが可能である。

【0018】しかしながら、金属は微細な結晶粒界が存

在するためその表面をナノメートルオーダーの平滑な表面に研磨することは困難である。Alan G. Michette 著の Optical Systems for X Rays (1986 Plenum Press, New York) の 74 頁に、X 線用のミラー材料の候補となる物質について研磨加工により得ることのできる表面粗さが記されている。それによると、各材料で得られた最小の表面粗さの rms 値 (二乗平均値) は、熔融石英と CVD (Chemical Vapor Deposition) 法で作製した SiC で最も小さく 0.4 nm である。これらの材料は微細構造を持たない非晶質物質なので平滑な表面を得ることができる。しかし、金属であるインバーでは 2.8 nm 程度の表面粗さまでにしか加工することができない。

【0019】X 線用の多層膜ミラーの基板に必要な表面粗さの大きさは次式により見積もることができる。

【数 5】

$$R = R_0 \exp \left\{ - \left(\frac{4\pi \sigma \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right\} \quad \dots (5)$$

ただし、 R_0 は表面粗さが無いときの反射率

R は表面粗さによる散乱損失があるときの反射率

σ は表面粗さの rms 値

λ は X 線の波長

θ は斜入射角

【0020】 $\lambda = 1.3 \text{ nm}$ 、 $\theta = 9.0^\circ$ (垂直入射) としたときの、表面粗さ σ に対する R/R_0 の値を図 3 に示す。この図より明らかなように、表面粗さ 0.4 nm の SiC や熔融石英を多層膜ミラーの基板に使用すれば、粗さが無い理想的な場合の 9 割近い反射率が得られるが、表面粗さ 2.8 nm のインバーを基板に使用した場合には X 線は全く反射しなくなってしまう。

【0021】そこで本発明者らは、鋭意検討の結果、熱変形の小さいインバーの表面に表面粗さの小さい非晶質物質層を設ければ、熱変形と表面粗さのいずれも十分に小さいミラー基板を得ることができることを見い出した。すなわち、本発明による X 線光学系用反射鏡は、図 1 に示すように、インバー等の金属製基板 1 の上に非晶質物質からなる薄膜層 2 を形成し、この表面を研磨して基板 3 とし、その上に X 線を反射する多層膜 4 を形成して構成される。

【0022】図 4 に、インバーの表面に SiO₂、あるいは SiC 薄膜を形成した基板の熱変形 Δx を示す。基板に投入される熱流束 Q は 10 mW/cm^2 、基板全体の厚さは 50 mm とした。SiO₂ の熱伝導率は $1.38 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、熱膨張係数は $0.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、SiC の熱伝導率は $270 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 、熱膨張係数は $3.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ である。 $10 \mu\text{m}$ 程度の厚さの SiO₂ または SiC 薄膜を表面に形成しても、熱変形 Δx はインバーだけの場合とほとんど変わらず、許容される形状誤差よりも充分小さく抑えることができる。

【0023】SiO₂、SiC 等の非晶質薄膜は、通常の真空蒸着、スパッタリング、CVD (Chemical Vapor

Deposition) 薄膜形成技術により形成することができる。インバー等の金属製基板上に薄膜を形成する場合に、成膜時の基板温度が高過ぎると、金属製基板表面の酸化や結晶化による表面粗さの増加が生じてしまうために好ましくない。真空蒸着やスパッタリングでは室温での成膜が可能である。また、CVD を用いる場合には、 1000°C 以上の高温で形成する熱 CVD ではなく、室温から 300°C 程度までの低温で成膜できるプラズマ CVD や光 CVD が好ましい。

【0024】また、金属製基板の表面に形成する非晶質薄膜の材料は、表面を平滑に研磨することのできる材料であれば特に限定されない。厚さが数 μm 程度と薄いので、熱伝導率、熱膨張係数によっては限定されない。例えば、上記の SiO₂、SiC 以外には、PSG (Phospho Silicate Glass)、窒化珪素 (Si₃N₄)、シリコン (Si)、炭素 (C) 等を用いることができる。

【0025】このようにして形成した非晶質薄膜の表面を従来の研磨加工技術により必要な表面粗さに研磨して、ミラー基板を完成する。なお、X 線用のミラーとして使用するためには、この表面にさらに X 線を反射するための多層膜を形成する。この多層膜の厚さは 0. 数 μm 以下しかないので、その熱変形は無視することができる。

【0026】

【実施例】以下、本発明による反射鏡の一実施例を説明する。本発明の第 1 の実施例では、図 1 に示すように、インバー 1 の表面に SiO₂ 薄膜 2 を形成するとともに、薄膜 2 の表面に X 線反射多層膜 4 を形成して、直径 200 mm 、曲率半径 500 mm 、中心厚さ 50 mm の X 線光学系用多層膜ミラーを作製した。図 1 により、その製造工程を順に説明する。

【0027】まず、インバーを研削加工して直径 200 mm 、中心厚さ 30 mm 、表面が曲率半径 500 mm の凹面で裏面が平面の金属製基板 1 を作製した。表面 (薄膜を形成する面) は、電解研磨加工により、表面粗さ 10 nm (rms) 以下の鏡面に仕上げた。この表面に高周波スパッタリングにより厚さ $5 \mu\text{m}$ の SiO₂ からなる非晶質薄膜 2 を形成した。成膜中は金属製基板 1 を冷却して室温に保った。

【0028】次に、非晶質薄膜 2 の表面を研磨して、表面粗さが 0.4 nm (rms) になるまで平滑にし、これにより、インバーからなる金属製基板 1 上に SiO₂ からなる非晶質薄膜 2 を形成した反射鏡用の基板 3 を作製した。

【0029】最後に、イオンビームスパッタリングにより、モリブデン (Mo) とシリコン (Si) からなる周期長 6.7 nm 、積層数 50 層の多層膜 4 を基板 3 の表面に形成して X 線多層膜ミラーを完成した。この多層膜ミラーは、裏面を冷却して一定温度に保っておけば、 10 mW/cm^2 の熱流束がその全面あるいは一部に入射

しても、熱変形は0.1nm以下であるので、波長13nmのX線を用いて回折限界の光学系を構成することができる。

【0030】本発明の第2の実施例では、インバーの表面にSiC薄膜を形成するとともに、その表面にX線反射多層膜4を形成して、直径200mm、曲率半径1000mm、中心厚さ50mmのX線多層膜反射ミラーを作製した。図1により、その製造工程を順に説明する。

【0031】まず、インバーを研削加工して直径200mm、中心厚さ30mm、表面が曲率半径1000mmの凹面で裏面が平面の金属製基板1を作製した。表面（薄膜を形成する面）は、電解研磨加工により、表面粗さ10nm（rms）以下の鏡面に仕上げた。この表面にSiCl₄とCH₄のガスを原料に用いたプラズマCVDにより厚さ5μmのSiCからなる非晶質薄膜2を形成した。成膜中は金属製基板1を冷却して室温に保った。

【0032】次に、非晶質薄膜2の表面を研磨して、表面粗さが0.4nm（rms）になるまで平滑にした。このようにして、インバーからなる金属製基板1上にSiCからなる非晶質薄膜2を形成した反射鏡用の基板3を作製した。

【0033】最後に、イオンビームスパッタリングにより、モリブデン（Mo）とシリコン（Si）からなる周期長6.7nm、積層数50層の多層膜4を基板3の表面に形成してX線多層膜ミラーを完成した。この多層膜ミラーは、裏面を冷却して一定温度に保っておけば、10mW/cm²の熱流束がその全面あるいは一部に入射しても、熱変形は0.1nm程度以下であるので、波長13nmのX線を用いて回折限界の光学系を構成することができる。

【0034】なお、以上の実施例では金属製基板1の材料にインバーを用いたが、その材料はインバーに限定されない。ただし、X線光学系用反射鏡として使用する場合には、線膨張率は 1×10^{-7} /K以下であることが必要である。また、非晶質薄膜2の材料もSiO₂とSiCに限定されるものではない。

【0035】また本発明は、X線投影露光装置以外のX線光学系にも使用できる。さらにはX線以外の波長域で使用する高精度の反射光学系にも適用でき、X線反射鏡と同様の効果が得られる。この場合、X線を反射する多層膜は不要である。また、使用する金属製基板の熱膨張係数もX線光学系ほど小さい数値は要求されず、たとえば、可視光に対して用いる場合は 5×10^{-6} /K程度でよい。

【0036】

【発明の効果】以上のように本発明による反射鏡は、熱膨張係数の小さい金属製基板の表面に非晶質物質の薄膜を形成し、その表面を光学的に平滑に研磨してなるから、X線などの入射光の吸収による反射鏡の熱変形を従来の技術と比べて著しく小さく抑えることができ、高精度の光学系を提供できる。請求項3の反射鏡のように線膨張率が 1×10^{-7} /K以下である金属製基板を用い、しかも非晶質物質の薄膜の表面にX線反射多層膜を形成した反射鏡はX線光学系反射鏡として利用でき、たとえばX線縮小投影露光装置に使用すれば、表面に高強度のX線を照射しても熱変形によって光学系の結像特性が劣化することがない。したがって、X線投影露光装置の解像力を損なうことなくスループットを向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1および第2実施例の反射鏡を示す図である。

【図2】基板の熱変形を説明する図である。

【図3】基板の表面粗さによる多層膜ミラーの反射率の低下を示す図である。

【図4】表面にSiO₂あるいはSiC薄膜を形成したインバー製の基板の熱変形Δxを示す図である。

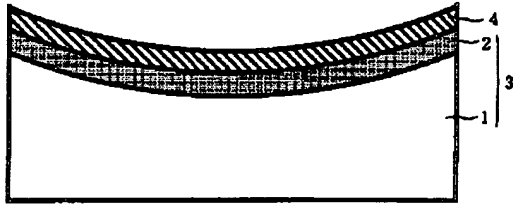
【符号の説明】

- 1 金属製基板
- 2 非晶質薄膜
- 3 反射鏡基板
- 4 多層膜

【図4】

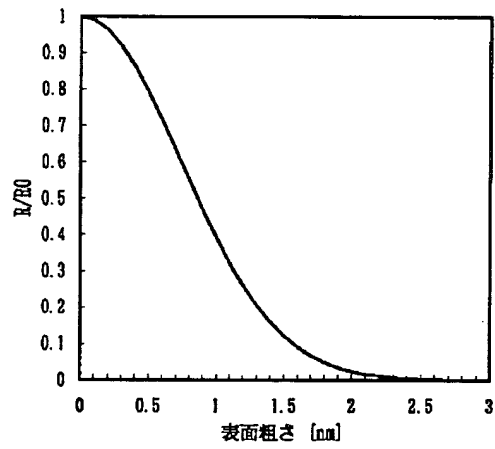
| 基板 | Δx [nm] |
|----------------------------------|---------|
| SiO ₂ 5μm/Invar 50mm | 0.098 |
| SiO ₂ 10μm/Invar 50mm | 0.099 |
| SiC 5μm/Invar 50mm | 0.104 |
| SiC 10μm/Invar 50mm | 0.111 |
| Invar 50mm | 0.097 |

【図1】



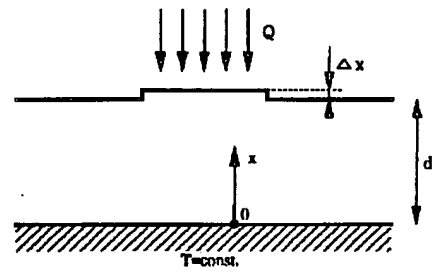
- 1: 金属製基板
2: 非晶質薄膜
3: 基板
4: 多層膜

【図3】

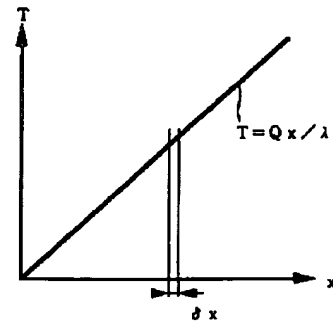


【図2】

(a)



(b)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.